



## 表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動の数値解析

著者	薄根 真
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5616号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00127614">http://hdl.handle.net/10097/00127614</a>

氏名	うす ね しん
授与学位	薄 根 真
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成31年3月27日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
指導教員	表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動の数値解析
論文審査委員	指 導 教 員 東北大学教授 塚田 隆夫
	論文審査委員 主査 東北大学教授 塚田 隆夫 東北大学教授 阿尻 雅文
	東北大学教授 青木 秀之

## 論文内容要旨

### 【第1章：序論】

ナノ粒子を溶媒中に高濃度分散したナノフルイドは様々な分野への応用展開が可能である。ナノフルイドやそれらを応用した製品の特性はナノ粒子の分散・凝集構造によっても変化する。超臨界水熱法で合成される、表面を有機分子で修飾したナノ粒子は、有機分子あるいは表面修飾率を変えることにより有機溶媒との親和性、すなわち、溶媒中での構造を容易に制御できることから、ナノフルイドとしての利用が期待されている。このナノ粒子を利用したナノフルイドの設計には、表面修飾ナノ粒子が所望の構造をとる条件の把握が重要である。本研究では修飾鎖によって生じる粒子間相互作用力を精緻にモデル化して表面修飾ナノ粒子の動的挙動の数値解析を行い、有機溶媒中およびせん断流中における分散・凝集挙動と溶媒蒸発過程における構造形成に及ぼす諸因子の影響を検討し、構造形成機構を解明するとともに、表面修飾ナノ粒子を含むナノフルイドの設計・最適化のための指針を提示した。

### 【第2章：有機溶媒中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動】

有機溶媒中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動の数値解析を離散要素法に基づき行い、溶媒と修飾鎖の組み合わせ、粒子体積分率が分散・凝集挙動に及ぼす影響について検討した。計算を行うに当たり、修飾鎖によって粒子間に生じる力として、混合自由エネルギーに基づく力と修飾鎖のコンフォメーションエントロピーの損失による弾性エネルギーに基づく力をモデル化して、接触力、van der Waals 力、流体抵抗力、ブラウン揺動力とともに考慮した。コア粒子は  $\text{CeO}_2$ 、溶媒はシクロヘキサンとトルエン、修飾鎖はデカン酸、テトラデカン酸、オレイン酸とした。

溶媒と修飾鎖の親和性が高い場合、粒子間のポテンシャルウェルは浅く、ブラウン運動によって粒子はポテンシャルウェルから容易に抜け出すことができる。結果として、粒子は分散する。一方、親和性が低い場合、ポテンシャルウェルが深いため、ブラウン運動ではウェルから抜け出すことが出来ない。結果として、ナノ粒子は凝集する。また、粒子体積分率を変更した計算を行い、トルエン中の種々の表面修飾ナノ粒子の凝集機構について

検討した。デカン酸修飾ナノ粒子は、粒子体積分率が低い場合でも凝集する傾向にあるが、粒子体積分率が比較的低い場合は単粒子の衝突による凝集が、比較的高い場合はクラスター-クラスター凝集が起こる。一方、オレイン酸修飾ナノ粒子は分散する傾向にあるが、粒子体積分率が高くなると凝集するようになり、さらにはクラスター-クラスター凝集も起こる。このように、種々の表面修飾ナノ粒子の凝集機構を明らかにした。また、トルエン中の表面修飾ナノ粒子の分散/凝集状態に関し、Flory-Huggins の相互作用パラメータ ( $\chi$ -パラメータ) と粒子体積分率を軸とする状態図を作成した。以上、本章で示した数値解析とナノ粒子の分散/凝集状態図によって、ナノフルイドに適した表面修飾ナノ粒子と溶媒の組み合わせや粒子体積分率の選択が可能であることを示した。

### 【第3章：せん断流中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動】

せん断流中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動の数値解析を行った。粒子の運動はニュートンの運動方程式により、流体の運動は連続式と Landau-Lifshitz Navier-Stokes 式により記述し、両者を Immersed Boundary 法によって連成するモデルを使用して、有機修飾鎖、修飾率およびせん断速度がオレイン酸およびデカン酸修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動に及ぼす影響について検討した。コア粒子は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、溶媒はトルエン、修飾鎖はデカン酸とオレイン酸とした。

トルエン溶媒中ではオレイン酸修飾ナノ粒子の場合、粒子は分散し、平行平板間の速度分布は単純せん断流の分布に近い。一方、デカン酸修飾ナノ粒子の場合、粒子は凝集し、平行平板間の速度分布は単純せん断流とは異なる分布になる。また、オレイン酸の場合の分散・凝集挙動に及ぼす修飾率およびせん断速度の影響に関しては、修飾率が低く、せん断速度、すなわちペクレ数が高い場合、ナノ粒子は凝集する。これは、修飾率が低い場合、修飾鎖によって生じる斥力が小さく、せん断応力によってナノ粒子が凝集しやすいためである。一方、デカン酸の場合、修飾率に応じた限られたペクレ数の範囲内でしか分散しない。これは次の理由のためである。溶媒と修飾鎖の親和性が低く、修飾鎖の混合自由エネルギーに基づく力が引力として作用する。修飾率が低い場合は、オレイン酸の場合と同様に修飾鎖によって生じる斥力が小さく、せん断応力によってナノ粒子は凝集する。修飾率が高い場合は、せん断速度が低いと、混合自由エネルギーに起因する深いポテンシャルウェルによってナノ粒子は凝集する。せん断速度が高くなるにつれて、ナノ粒子はポテンシャルウェルから抜け出せるようになり分散するが、せん断速度がさらに高くなると、修飾鎖によるポテンシャルエネルギー障壁を超えて凝集するようになる。そのため、ナノ粒子を分散させるためには、適切な修飾率とせん断速度が必要となる。なお、これらの挙動は、せん断応力による分散とせん断流中における高い接触頻度に起因するせん断凝集を考慮することで予測可能であることを示した。また、修飾率とペクレ数を軸とする分散/凝集状態のマッピングを行い、プロセス条件と表面修飾ナノ粒子の構造との相関を解明した。

### 【第4章：溶媒蒸発に伴う表面修飾ナノ粒子の構造形成】

表面修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を対象として、溶媒と修飾鎖の組み合わせと粒子表面の修飾率が、溶媒蒸発過程における表面修飾ナノ粒子の構造形成および溶媒蒸発後の粒子多層膜の構造に及ぼす影響について離散要素法に基づ

く数値解析によって検討した。

デカン酸修飾ナノ粒子は、シクロヘキサンに対して親和性が高く、トルエンに対して親和性が低い。溶媒がシクロヘキサンの場合、溶媒中で粒子は分散し、溶媒蒸発後の粒子多層膜の構造は規則的である。一方、溶媒がトルエンの場合、溶媒中で凝集体を形成し、溶媒蒸発後の粒子多層膜の構造は不規則である。オレイン酸修飾ナノ粒子やテトラデカン酸修飾ナノ粒子はトルエンに対し、デカン酸よりも高い親和性を示し、溶媒蒸発後の構造は比較的高い規則性を示す。すなわち、溶媒と修飾鎖の組み合わせが溶媒蒸発過程及び蒸発完了後におけるナノ粒子の構造形成に影響を及ぼす。溶媒と修飾鎖の親和性が低く、ナノ粒子が凝集しやすい場合、ナノ粒子の不規則な凝集構造の影響を受けて、溶媒蒸発後の多層粒子膜の構造は不規則になりやすいことを明らかにした。また、溶媒と修飾鎖の親和性が高い場合、ナノ粒子は溶媒蒸発に伴う液面低下に伴い、一度規則的な構造を形成し、その後、コア粒子同士の接触によって規則構造が保たれ、結果として溶媒蒸発後の多層粒子膜の構造は規則的になりやすいことを明らかにした。

これらの表面修飾ナノ粒子の構造形成は溶媒蒸発過程における粒子間力を考慮することで考察できる。ただし、溶媒と修飾鎖の親和性が高い場合でも、溶媒蒸発後の多層粒子膜の構造（規則性）は修飾率の影響を受けるため、最適な修飾率が存在する。すなわち、修飾率が低い場合、表面の修飾鎖の量が不十分で、表面修飾ナノ粒子の溶媒に対する親和性が低くなり、粒子が凝集しやすくなるため規則性は低下する。一方、修飾率が高すぎる場合、高密度の修飾鎖が接し、強い粒子間斥力が作用するため、溶媒蒸発後期に規則構造が崩壊し、多層粒子膜の規則性が低下する。以上の結果から、溶媒と修飾鎖の親和性が高く、適切な修飾率を選択すれば、高い規則性を持つ粒子多層膜の作製が可能である。この数値解析によって、規則的な粒子多層膜の作製に要する溶媒と修飾鎖の適切な組み合わせおよび修飾率の選択のための表面修飾ナノ粒子の設計指針が示された。

## 【第5章：総括】

本章では総括を述べた。

# 論文審査結果の要旨

ナノ粒子を溶媒中に高濃度分散したナノフルイドは、様々な分野への応用展開が可能であり、その特性は溶媒中のナノ粒子の分散・凝集構造によって変化する。超臨界水熱法で合成される表面修飾ナノ粒子は、表面修飾鎖あるいは表面修飾率を変えることにより有機溶媒との親和性、すなわち溶媒中での構造を容易に制御できることから、ナノフルイドとしての利用が期待されている。本論文では、修飾鎖によって生じる粒子間相互作用力を精緻にモデル化して、有機溶媒中での表面修飾ナノ粒子の動的挙動の数値解析を行い、ナノ粒子の分散・凝集挙動に及ぼす有機溶媒や修飾鎖の種類、ナノ粒子体積分率、さらにはせん断流や溶媒蒸発等の影響を検討するとともに、超臨界水熱法により合成した表面修飾ナノ粒子を含むナノフルイドの設計・最適化のための指針を提示している。本論文は、以下の通り全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、有機溶媒中での表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動に関する離散要素法に基づく数値解析手法について述べている。ここで、個々の粒子の運動はニュートンの運動方程式により求めるが、修飾鎖により粒子間に生じる力として、混合自由エネルギーに基づく力と修飾鎖のコンフォメーションエントロピーの損失による弾性エネルギーに基づく力をモデル化し、他の粒子間力とともに考慮している。本数値解析手法を用いて、シクロヘキサン、トルエン中のデカン酸、テトラデカン酸あるいはオレイン酸修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を対象とした解析を行い、溶媒と修飾鎖の親和性の違いによる表面修飾ナノ粒子の凝集機構を明らかにしている。また、トルエン中の表面修飾ナノ粒子の分散/凝集状態に関し、Flory-Huggins の相互作用パラメータと粒子体積分率を軸とする状態図を作成し、ナノフルイドに適した修飾鎖と溶媒との組み合わせや粒子体積分率を選択するための有用な指針を示している。

第3章では、せん断流中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動を解析するに当たり、粒子の運動は第2章と同様にニュートンの運動方程式により、流体の運動は連続式と Landau-Lifshitz Navier-Stokes 式により記述し、両者を Immersed Boundary 法によって連成する数値解析手法について述べている。この手法を利用し、トルエン中のデカン酸あるいはオレイン酸修飾  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の分散・凝集挙動に及ぼす表面修飾率およびせん断速度の影響を明らかにしている。また、せん断速度に関する無次元数であるペクレ数と修飾率を軸とする分散/凝集状態に関する状態図を提示し、溶媒であるトルエンと修飾鎖との親和性の違いにより、分散・凝集挙動のペクレ数依存性が異なる、すなわち溶媒中に分散可能な修飾率、せん断速度の範囲が異なることを示している。この状態図は、ナノ粒子を溶媒中に分散させるための条件設定において有用な指針となる。

第4章では、第2章と同様の数値解析手法により、シクロヘキサン、トルエン中のデカン酸、テトラデカン酸あるいはオレイン酸修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を対象として、溶媒蒸発過程における表面修飾ナノ粒子の構造形成および溶媒蒸発後の粒子多層膜の構造に及ぼす溶媒と修飾鎖の組み合わせおよびナノ粒子の表面修飾率の影響について明らかにしている。例えば、溶媒と修飾鎖の親和性が高く、ナノ粒子が溶媒に分散しやすい場合、溶媒蒸発後の多層粒子膜の構造も規則的になりやすい。以上の知見は、溶媒蒸発により規則的な粒子多層膜を作製する際の最適な溶媒と修飾鎖の組み合わせおよび修飾率の選択において有用である。

第5章は、総括である。

以上要するに本論文は、数値解析により、有機溶媒中の表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動に及ぼす溶媒、修飾鎖、表面修飾率、せん断流、溶媒蒸発等の影響を明らかにし、ナノフルイドの設計・最適化において極めて有用な指針を示している研究であり、ナノフルイドを利用する様々な産業分野の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。